

зования. Выбраны оптимальные условия синтеза и составы гидрогелей. Установлены общие физико-химические закономерности и выявлены особенности золь-гель процесса для кремний- и цинксодержащих прекурсоров.

Предварительные фармакологические исследования гидрогелей показали нетоксичность, выраженную ранозаживляющую, регенерирующую и антибактериальную активность и перспективность для дальнейшего углубленного изучения с целью внедрения в медицинскую практику.

1. Пат. РФ 2255939, 2005 г., бюл. изобрет. №19.

2. Пат. РФ 2322448, 2008 г., бюл. изобрет. №11.

3. Пат. РФ 2382046, 2010 г., бюл. изобрет. №5.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН программа № 12-П-3-1030 и Президиума УрО РАН программа № 13-3-НП-682.*

## **СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТАНОЛА К ЭТИНИЛБЕНЗОЛУ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ КОН/DMSO**

*Витковская Н.М.<sup>(1)</sup>, Скитневская А.Д.<sup>(1)</sup>,  
Ларионова Е.Ю.<sup>(1)</sup>, Трофимов Б.А.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Иркутский государственный университет  
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1

<sup>(2)</sup> Иркутский институт химии СО РАН  
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1

Традиционно считается, что нуклеофильное присоединение к ацетиленовой тройной связи осуществляется *транс*-стереоселективно. Однако присоединение нуклеофилов к активированным ацетиленовым углеводородам в каталитической суперосновной среде КОН/DMSO идет нестереоспецифично, так при винилировании метанола этинилбензолом образуется смесь *E*- и *Z*-изомеров 2-метоксиэтинилбензола в соотношении 5:2 [1].

В рамках подхода MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31G\* построено сечение поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции  $\beta$ -присоединения метанола к этинилбензолу в суперосновной системе КОН/DMSO. Специфическое взаимодействие супероснования с реакционным центром моделирует явное включение в расчет каталитической

пары  $\text{KOH} \cdot \text{DMSO}$ . Для оценки дополнительного влияния растворителя использована континуальная модель IEFPCM.

Показано, что лимитирующая стадия винилирования осуществляется через энергетически предпочтительное переходное состояние с *транс*-искажением ацетиленового фрагмента ( $\Delta H^\ddagger_{\text{акт}}$ , рис. 1) с образованием промежуточного *Z*-2-метокси-1-фенилэтид иона.

Рассмотрена возможность изомеризации полученного *Z*-карбаниона в *E*-форму, полученная энтальпия активации ( $\Delta H^\ddagger_{E-Z}$ , рис. 1) на 0,6 ккал/моль ниже активационного барьера обратной реакции распада *Z*-карбаниона на исходные метоксид-ион и этинилбензол ( $\Delta H^\ddagger_{\text{обр}}$ , рис. 1).

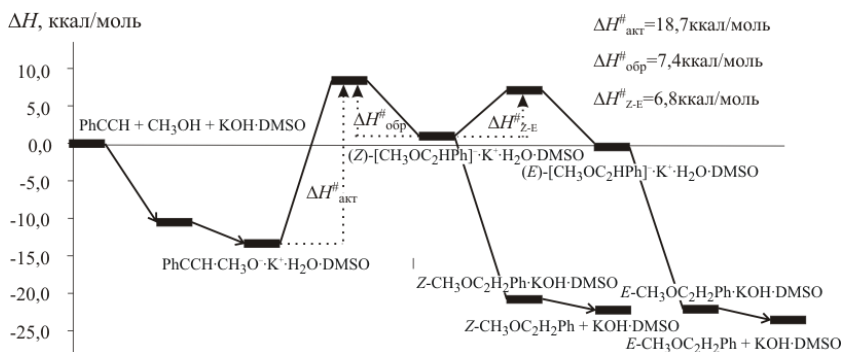


Рис.1 Сечение ППЭ *E*- и *Z*-присоединения  $\text{CH}_3\text{OH}$  к  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Ph}$  в системе  $\text{KOH}/\text{DMSO}$ .

Таким образом, образовавшийся в результате *транс*-селективной лимитирующей стадии *Z*-2-метокси-1-фенилэтид ион в растворе  $\text{KOH}/\text{DMSO}$  может изомеризоваться в *E*-форму, что обуславливает нестереоспецифичность реакции. Протонирование полученных карбанионов осуществляется безбарьерно водой, спиртом или другим протонодонорным агентом, со значительным понижением энтальпии системы (рис. 1) и приводит к образованию смеси продуктов *E*- и *Z*-2-метоксиэтилбензола.

1. Тарасова О.А., Михалева А.И., Шмидт Е.Ю., Половникова Р.И., Трофимов Б.А. // Журн. орган. химии. 1994. Т. 30, № 6. С. 807-809.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №12-03-00912-а).